

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平11-61039

(43) 公開日 平成11年(1999) 3月5日

(51) Int.Cl.<sup>6</sup>

識別記号

F I

C 0 9 D 175/04

C 0 9 D 175/04

B 0 5 D 7/14

B 0 5 D 7/14

J

C 0 9 D 5/00

C 0 9 D 5/00

D

// C 0 8 G 18/80

C 0 8 G 18/80

審査請求 未請求 請求項の数2 O L (全 9 頁)

(21) 出願番号

特願平9-223797

(22) 出願日

平成9年(1997) 8月20日

(71) 出願人

000000033

旭化成工業株式会社

大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号

(72) 発明者

鈴木 紳次

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成  
工業株式会社内

(72) 発明者

吉岡 邦久

宮崎県延岡市旭町6丁目4100番地 旭化成  
工業株式会社内

(54) 【発明の名称】 低着色一液性塗料組成物及びプレコートメタル

(57) 【要約】

【課題】 高温焼き付け時の耐黄変性、硬化性に優れた一液性ポリウレタン樹脂塗料組成物、および、それを用いてなるプレコートメタルを提供する。

【解決手段】 (A) ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、フッ素ポリオール、水酸基を含有するエポキシ樹脂から選ばれた1種又は2種以上のポリオール、(B) 脂肪族または脂環族ブロックポリイソシアネート、(C) 1, 6-ヘキサメチレンビス(N, N-ジメチルセミカルバジド)等の加熱黄変防止剤を主成分とする一液性塗料組成物、および、それを金属板に塗布・加熱硬化させてなるプレコートメタル。

## 【特許請求の範囲】

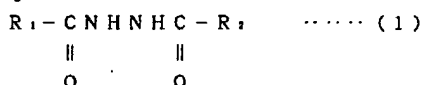
【請求項1】 下記(A)、(B)、(C)を主成分とすることを特徴とする一液性塗料組成物。

(A) ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、フッ素ポリオール、水酸基を含有するエポキシ樹脂から選ばれた1種または2種以上のポリオール。

(B) 脂肪族または脂環族ブロックポリイソシアネート

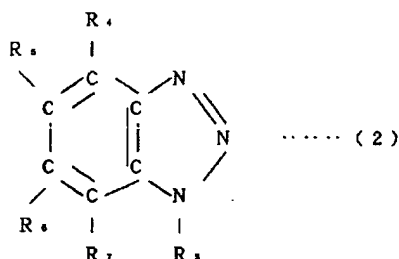
(C) 下記一般式(1)で表されるジアシルヒドラジン系化合物群、下記一般式(2)で表されるベンゾトリアゾール系化合物群、下記一般式(3)で表されるアミノトリアゾール系化合物群、ポリカルボン酸系化合物群、下記一般式(4)で表されるヒドラジド基または下記一般式(5)で表されるセミカルバジド基を含む化合物群、亜リン酸エステル化合物群、2価の錫化合物群から選ばれた1種または2種以上の化合物。

## 【化1】



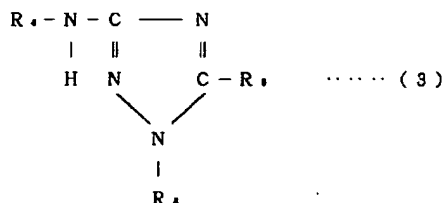
(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  は各々、水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、または置換アリール基を表し、同一でも異なってもよい。)

## 【化2】



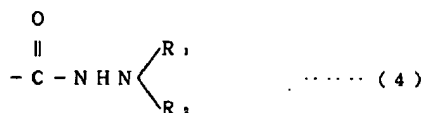
(式中、 $R_3$ 、 $R_4$ 、 $R_5$ 、 $R_6$ 、 $R_7$  は各々、水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、カルボキシル基、アルキルエステル基、アリルエステル基、ハロゲン、またはアルカリ金属を表し、同一でも異なってもよい。)

## 【化3】



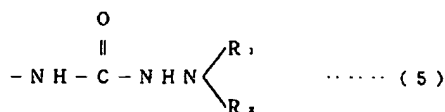
(式中、 $R_3$ 、 $R_4$  は各々、水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、カルボキシル基、アルキルエステル基、アリルエステル基、ハロゲン、またはアルカリ金属を表し、同一でも異なってもよい。また、 $R_5$ は水素またはアシル基を表す。)

## 【化4】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  は各々、水素、アルキル基、または置換アルキル基を表し、同一でも異なってもよい。また、 $R_1$  と  $R_2$  が共に同一の環を形成してもよい。)

## 【化5】



(式中、 $R_1$ 、 $R_2$  は各々、水素、アルキル基、または置換アルキル基を表し、同一でも異なってもよい。また、 $R_1$  と  $R_2$  が共に同一の環を形成してもよい。)

【請求項2】 請求項1記載の塗料組成物を金属板の少なくとも片面に塗布し、加熱硬化させてなるプレコートメタル。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、180～250℃のような高温加熱により塗膜を硬化させるプレコートメタル用塗料などの用途における、加熱時の耐黄変性に優れたウレタン系熱硬化性一液塗料組成物及びプレコートメタルに関する。

## 【0002】

【従来の技術】 一般に、プレコートメタルは、亜鉛メッキ鋼板などの金属板に予め塗料等を塗装した後、屋根材、雨戸、外壁材、シャッター、サイディング材等の建築材料や、家電製品等の金属製品に加工され広く使用されている。このようなプレコート方式はポストコート方式に比べ、資源保護や環境保全、あるいは塗装システムの合理化、生産性の向上などの面でメリットがあるため、プレコート方式を採用する金属材料は増加している。

【0003】 プレコートメタル用塗料は、プレコートメタルの生産性向上のため、塗装速度120～150m/分と高速で塗装される。このため、高温(180～250℃)で短時間(20～270秒)の焼き付けが行われている。従って、プレコート用塗料は、高温・短時間焼き付けで要求される性能を満足することが必要となる。

【0004】 一方、ポリウレタン樹脂塗料は、非常に優れた耐候性、耐薬品性、耐汚染性、加工性を有し、焼き付け塗料用としては、活性なイソシアネート基をすべてブロック剤で封鎖したブロックポリイソシアネートを硬化剤として用いた一液性ポリウレタン樹脂塗料が広く使用されている。しかしながら、このブロックポリイソシアネートは、焼き付け時の加熱により形成された塗膜が黄変を起こすという問題がある。さらに、この黄変は、温度が高くなるほど増大する傾向があり、前述したプレ

コートメタル用塗料などの高温焼き付けを行う塗料用途では使用が限定されてしまう。

【0005】従来、加熱による塗膜の黄変性改良を目的とする提案は多数なされており、たとえば特開平6-93077号公報、特開平5-17719号公報、特開平5-202335号公報等がある。しかし、何れも140～180℃の加熱による黄変防止であり、それ以上の温度における黄変防止については何ら例示されていない。さらに、黄変防止のために添加剤を添加すると、140～180℃条件下では硬化性が低下している。

【0006】しかしながら、プレコートメタルの用途の拡大や耐酸性雨等の環境問題への対応のため、プレコートメタル用塗料への塗膜物性の要求も厳しくなっている。このため、一液性ポリウレタン樹脂塗料の優れた耐候性、耐薬品性(耐酸性)を生かしたプレコートメタル用塗料の用途拡大が期待されており、高温加熱時の黄変性改良や高い硬化性の一層の向上が強く求められている。

【0007】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、ブロックポリイソシアネートを使用した一液性ポリウレタン樹脂塗料であって、高温焼き付け時の耐黄変性に優れた塗料組成物、及びこれを金属板の少なくとも片面に塗布し、加熱硬化させてなるプレコートメタルを提供することを目的とするものである。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、上記課題につき鋭意研究の結果、特定のポリオール、ブロックイソシアネート及び黄変防止剤を組み合わせることにより上記課題が解決できることを見出し、本発明をなすに至った。即ち、本発明は下記の通りである。

【0009】1) 下記(A)、(B)、(C)を主成分とすることを特徴とする一液性塗料組成物。

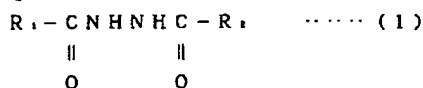
(A) ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、フッ素ポリオール、水酸基を含有するエポキシ樹脂から選ばれた1種または2種以上のポリオール。

(B) 脂肪族または脂環族ブロックポリイソシアネート

(C) 下記一般式(1)で表されるジアシルヒドラジン系化合物群、下記一般式(2)で表されるベンゾトリアゾール系化合物群、下記一般式(3)で表されるアミノトリアゾール系化合物群、ポリカルボン酸系化合物群、下記一般式(4)で表されるヒドラジド基または下記一般式(5)で表されるセミカルバジド基を含む化合物群、亜リン酸エステル化合物群、2価の錫化合物群から選ばれた1種または2種以上の化合物。

【0010】

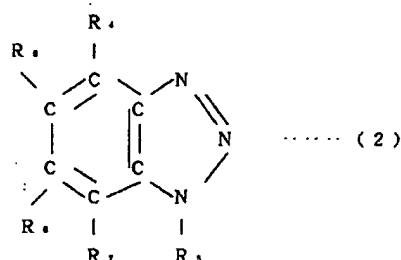
【化6】



【0011】(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は各々、水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、または置換アリール基を表し、同一でも異なってもよい。)

【0012】

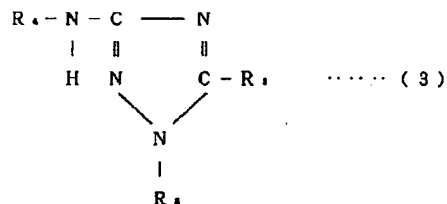
【化7】



【0013】(式中、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ 、 $\text{R}_5$ 、 $\text{R}_6$ 、 $\text{R}_7$ は各々、水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、カルボキシ基、アルキルエステル基、アリルエステル基、ハロゲン、またはアルカリ金属を表し、同一でも異なってもよい。)

【0014】

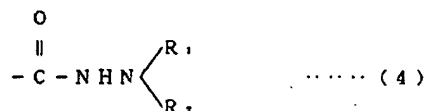
【化8】



【0015】(式中、 $\text{R}_3$ 、 $\text{R}_4$ は各々、水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、置換アリール基、カルボキシ基、アルキルエステル基、アリルエステル基、ハロゲン、またはアルカリ金属を表し、同一でも異なってもよい。また、 $\text{R}_8$ は水素またはアシル基を表す。)

【0016】

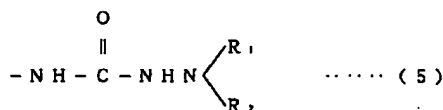
【化9】



【0017】(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は各々、水素、アルキル基、または置換アルキル基を表し、同一でも異なってもよい。また、 $\text{R}_1$ と $\text{R}_2$ が共に同一の環を形成してもよい。)

【0018】

【化10】



【0019】(式中、 $\text{R}_1$ 、 $\text{R}_2$ は各々、水素、アルキル基、または置換アルキル基を表し、同一でも異なってもよい。)

いてもよい。また、 $R_1$ と $R_2$ が共に同一の環を形成してもよい。)

2) 上記1記載の塗料組成物を金属板の少なくとも片面に塗布し、加熱硬化させてなるプレコートメタル。

【0020】以下、本発明につき更に詳しく述べる。本発明に用いられるポリオール(A)としては、ポリエステルポリオール、アクリルポリオール、フッ素ポリオール、水酸基を含有するエポキシ樹脂から選ばれた1種または2種以上のポリオールが挙げられる。ポリエステルポリオールとしては、例えば、コハク酸、アジピン酸、セバシン酸、ダイマー酸、無水マレイン酸、無水フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸などのカルボン酸の群から選ばれた二塩基酸の単独または混合物と、エチレングリコール、プロピレングリコール、ジエチレングリコール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブタンジオール、1,6-ヘキサジオール、トリメチロールプロパン、グリセリンなどの群から選ばれた多価アルコールの単独または混合物との縮合反応によって得られるポリエステルポリオール樹脂類、及び、例えば、 $\epsilon$ -カプロラク톤を多価アルコールを用いて開環重合して得られるようなポリカプロラクトン類等が挙げられる。

【0021】アクリルポリオールは、一分子中に1個以上の活性水素を持つ重合性モノマーと、これに共重合可能な他のモノマーを共重合させることによって得られる。例えば、アクリル酸-2-ヒドロキシエチル、アクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、アクリル酸-2-ヒドロキシブチル等の活性水素を持つアクリル酸エステル類、メタクリル酸-2-ヒドロキシエチル、メタクリル酸-2-ヒドロキシプロピル、メタクリル酸-2-ヒドロキシブチル等の活性水素を持つメタクリル酸エステル類、またはグリセリンのアクリル酸モノエステルあるいはメタクリル酸モノエステル、トリメチロールプロパンのアクリル酸モノエステルあるいはメタクリル酸モノエステル等の多価活性水素を有する(メタ)アクリル酸エステル類の群から選ばれた単独または混合物と、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル、アクリル酸イソプロピル、アクリル酸-n-ブチル、アクリル酸-2-エチルヘキシル等のアクリル酸エステル類、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル、メタクリル酸イソプロピル、メタクリル酸-n-ブチル、メタクリル酸イソブチル、メタクリル酸-n-ヘキシル、メタクリル酸シクロヘキシル、メタクリル酸ラウリル、メタクリル酸グリシジル等のメタクリル酸エステル類、更に必要に応じてアクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸、アクリルアミド、N-メチロールアクリルアミド、ジアセトナクリルアミド等の不飽和アミド、及び、スチレン、ビニルトルエン、酢酸ビニル、アクリロニトリル等のその他の重合性モノマーの群から選ばれた単独または混合物とを共重合することにより得られる。

【0022】また、特開平1-261409号公報、特開平3-6273号公報等で例示されている重合性紫外線安定性単量体、例えば、4-(メタ)アクリロイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、4-(メタ)アクリロイルアミノ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、1-クロトノイル-4-クロトノイルオキシ-2,2,6,6-テトラメチルピペリジン、2-ヒドロキシ-4-(3-メタクリロキシ-2-ヒドロキシプロポキシ)ベンゾフェノン等を共重合して得られるアクリルポリオール樹脂等も用いることができる。

【0023】フッ素ポリオールとしては、例えば、特開昭57-34107号公報、特開昭61-275311号公報等で開示されている、フルオロオレフィンとシクロヘキシルビニルエーテル、ヒドロキシアルキルビニルエーテル、モノカルボン酸ビニルエステル等との共重合体等が挙げられる。水酸基を含有するエポキシ樹脂としては、例えば、ノボラック型、 $\beta$ -メチルエピクロ型、環状オキシラン型、グリシジルエーテル型、グリコールエーテル型、脂肪族不飽和化合物のエポキシ型、エポキシ化脂肪酸エステル型、多価カルボン酸エステル型、アミノグリシジル型、ハロゲン化型、レゾルシン型等のエポキシ樹脂類及びこれらエポキシ樹脂をアミノ化合物、ポリアミド化合物、ポリウレタン化合物等で変性した樹脂類等が挙げられる。

【0024】本発明に用いられるポリオールは、樹脂分水酸基価が10~300mg KOH/gであるものが好ましい。樹脂分水酸基価が10mg KOH/g未満の場合には、イソシアネート成分との反応によるウレタンの架橋密度が減少して、ウレタン結合の機能が必ずしも十分には発揮できず、樹脂分水酸基価が300mg KOH/gを越えると、逆に架橋密度が増大し、塗膜の機械的特性が低下する傾向があり、場合によっては水酸基とイソシアネート基との反応が不完全となることがある。

【0025】本発明に用いられる脂肪族または脂環族ブロックポリイソシアネート(B)は、脂肪族または脂環族ジイソシアネートから誘導されるポリイソシアネートと活性水素を有する化合物(ブロック剤)との公知の反応によって得られる。ジイソシアネートとしては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタンジイソシアネート、ヘキサメチレンジイソシアネート(以下、HDIと略す)、2,2,4(または、2,4,4)-トリメチル-1,6-ジイソシアナトヘキサン、リンジイソシアネート、イソホロンジイソシアネート(以下、IPDIと略す)、1,3-ビス(イソシアナトメチル)-シクロヘキサン、4,4'-ジシクロヘキシルメタンジイソシアネート、ノルボルネンジイソシアネート等が挙げられる。また、これらは単独で使用しても併用しても良い。

【0026】これらジイソシアネートより誘導されるポ

リイソシアネートとしては、例えば、イソシアヌレート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート、ウレタン型ポリイソシアネート、アロハネート型ポリイソシアネート等がある。高温焼き付け用としては熱安定性のよいイソシアヌレート型ポリイソシアネートが好ましい。

【0027】ブロック剤としては、例えば、アルコール系、フェノール系、活性メチレン系、メルカプタン系、酸アミド系、酸イミド系、イミダゾール系、尿素系、オキシム系、アミン系、イミド系、ピリジン系、ピラゾール系化合物等があり、これらを単独あるいは、混合して用いても良い。より具体的なブロック剤の例を以下に示す。

【0028】アルコール系として、メタノール、エタノール、プロパノール、ブタノール、2-エチルヘキサノール、メチルセルソルブ、ブチルセルソルブ、メチルカルビトール、ベンジルアルコール、シクロヘキサノール等、フェノール系として、フェノール、クレゾール、エチルフェノール、ブチルフェノール、ノニルフェノール、ジノニルフェノール、スチレン化フェノール、ヒドロキシ安息香酸エステル等、活性メチレン系として、マロン酸ジメチル、マロン酸ジエチル、アセト酢酸メチル、アセト酢酸エチル、アセチルアセトン等、メルカプタン系として、ブチルメルカプタン、ドデシルメルカプタン等、酸アミド系として、アセトアニリド、酢酸アミド、 $\epsilon$ -カプロラクタム、 $\delta$ -バレロラクタム、 $\gamma$ -ブチロラクタム等、酸イミド系として、コハク酸イミド、マレイン酸イミド等、イミダゾール系として、イミダゾール、2-メチルイミダゾール等、尿素系として、尿素、チオ尿素、エチレン尿素等、オキシム系として、ホルムアルドオキシム、アセトアルドオキシム、アセトオキシム、メチルエチルケトオキシム、シクロヘキサノンオキシム等、アミン系として、ジフェニルアミン、アニリン、カルバゾール等、イミン系として、エチレニミン、ポリエチレンイミン等、ピリジン系として、2-ヒドロキシピリジン、2-ヒドロキシキノリン等が挙げられる。

【0029】ポリイソシアネートとブロック剤との反応は、溶剤の有無に関わらず行うことができる。ブロック化反応に際しては、錫、亜鉛、鉛等の有機金属塩及び3級アミン等を触媒として用いても良い。反応は、一般に-20~150℃で行うことができるが、好ましくは0~100℃である。150℃を越えると副反応を起こす可能性があり、-20℃未満では反応速度が小さくなる。

【0030】本発明におけるブロックポリイソシアネート中のブロックされたイソシアネート基とポリオール中の水酸基との当量比は、必要とする塗膜物性により決定されるが、0.1~2、好ましくは0.5~1.5の範囲から選ばれる。本発明に用いられる化合物(C)は、

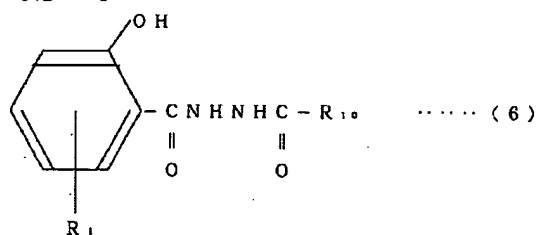
前記一般式(1)で表されるジアシルヒドラジン系化合物群、前記一般式(2)で表されるベンゾトリアゾール系化合物群、前記一般式(3)で表されるアミノトリアゾール系化合物群、ポリカルボン酸系化合物群、前記一般式(4)で表されるヒドラジド基または前記一般式(5)で表されるセミカルバジド基を含む化合物群、亜リン酸エステル化合物群、2価の錫化合物群から選ばれた1種または2種以上の化合物である。これらの化合物は、主として、加熱黄変防止剤としての作用を有する。

【0031】本発明におけるジアシルヒドラジン系化合物としては、例えば、N, N'-ジホルミルヒドラジン、N, N'-ジアセチルヒドラジン、N, N'-ジプロピオニルヒドラジン、N, N'-ブチリルヒドラジン、N-ホルミル-N'-アセチルヒドラジン、N, N'-ジベンゾイルヒドラジン、N, N'-ジトルオイルヒドラジン、N, N'-ジサリチロイルヒドラジン、N-ホルミル-N'-サリチロイルヒドラジン、N-ホルミル-N'-ブチル置換サリチロイルヒドラジン、N-アセチル-N'-サリチロイルヒドラジン、N, N'-ビス(3-(3,5-ジメトキシベンチル)-4-ヒドロキシフェニル)プロピオニル)ヒドラジン、シュウ酸-ジ(N'-サリチロイル)ヒドラジン、アジピン酸-ジ(N'-サリチロイル)ヒドラジン、ドデカンジオイル-ジ(N'-サリチロイル)ヒドラジン等が挙げられる。

【0032】中でも、アシル基の少なくとも1つがアルキル置換または非置換のサリチロイル基である下記一般式(6)で表されるN-サリチロイル-N'-アシルヒドラジン系化合物が好ましい。

【0033】

【化11】



【0034】(式中、R<sub>1</sub>は水素、アルキル基、または置換アルキル基を表し、R<sub>10</sub>は水素、アルキル基、置換アルキル基、アリール基、または置換アリール基を表す。)本発明におけるベンゾトリアゾール系化合物としては、1H-ベンゾトリアゾール及びその誘導体が挙げられる。1H-ベンゾトリアゾールの誘導体としては、例えば、トリルトリアゾール、キシリルトリアゾール、4-(または、5-)エチルベンゾトリアゾール、4-(または、5-)カルボキシルベンゾトリアゾール、4-(または、5-)ベンゾトリアゾールブチルエステル、4-(または、5-)ベンゾトリアゾールメチルエ

ステル、4-（または、5-）クロロベンゾトリアゾール等のベンゼン環の水素をアルキル基、置換アルキル基、カルボキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン基で置換した誘導体、1-ヒドロキシメチルベンゾトリアゾール、1-（2,3-ジヒドロキシプロピル）ベンゾトリアゾール、1-（1,2-ジカルボキシエチル）ベンゾトリアゾール、1-（N,N-ビス（2-エチルヘキシル）アミノメチル）ベンゾトリアゾール、1-クロロベンゾトリアゾール、ベンゾトリアゾールナトリウム塩、ベンゾトリアゾールカリウム塩等の1位の窒素に結合した水素をアルキル基、置換アルキル基、ハロゲン、アルカリ金属で置換した誘導体、トリルトリアゾールカリウム塩等ベンゼン環の水素と1位の窒素に結合した水素をアルキル基、置換アルキル基、カルボキシ基、アルキルエステル基、ハロゲン、アルカリ金属等で置換した誘導体を挙げることができる。

【0035】本発明におけるアミノトリアゾール系化合物としては、例えば、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール、3-アミノ-1,2,4-トリアゾール-5-カルボキシリクアシッド、3-アミノ-5-メチル-1,2,4-トリアゾール、3-メチル-5-ヘプチル-1,2,4-トリアゾール等や、上記化合物のアミノ基の水素が例えばホルミル基、アセチル基、プロピオニル基、ベンゾイル基、トルオイル基、サリチロイル基等のアシル基に置換した化合物、例えば、3-（N-サリチロイル）アミノ-1,2,4-トリアゾール、3-（N-サリチロイル）アミノ-5-メチル-1,2,4-トリアゾール、3-（N-アセチル）アミノ-1,2,4-トリアゾール-5-カルボキシリクアシッド等を挙げることができる。

【0036】本発明におけるポリカルボン酸系化合物としては、例えば、シュウ酸、マロン酸、コハク酸、グルタル酸、アジピン酸、ヒメリン酸、スペリン酸、アゼライン酸、セバシン酸、リンゴ酸、酒石酸、シクロプロパンジカルボン酸等の脂肪族飽和ジカルボン酸、マレイン酸、フマル酸、シトラコン酸、イタコン酸等の脂肪族不飽和ジカルボン酸、フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、カルボキシフェニル酢酸、カルボキシフェニルプロピオン酸、フェニレンジ酢酸等の芳香族ジカルボン酸トリカルバリル酸、トリメリット酸等の3価以上のポリカルボン酸等が挙げられる。

【0037】本発明におけるヒドラジド基を含む化合物としては、例えば、カルボン酸クロライドとヒドラジンまたは置換ヒドラジンの反応によって、もしくはカルボン酸エステルとヒドラジンまたは置換ヒドラジンとのエステル交換反応等によって得られたもので、例えば、アセチルヒドラジド、ラウリン酸ヒドラジド、サリチル酸ヒドラジド、プロピオン酸-N,N-ジメチルヒドラジド、2-エチルヘキサン酸-N-プロピルヒドラジド、アジピン酸ジヒドラジド、セバシン酸ジヒドラジド、ド

デカンジオヒドラジド、イソフタル酸ジヒドラジド、セバシン酸-ビス（N,N-ジメチルヒドラジド）等を挙げることができる。

【0038】本発明におけるセミカルバジド基を含む化合物としては、例えば、イソシアネート化合物とN,N-ジ置換ヒドラジンとの反応等によって得られる。N,N-ジ置換ヒドラジンとしては、例えば、N,N-ジメチルヒドラジン、N,N-ジエチルヒドラジン、N,N-ジプロピルヒドラジン、N,N-ジイソプロピルヒドラジン、N,N-ジステアシルヒドラジン、N-メチル-N-エチルヒドラジン、N-メチル-N-イソプロピルヒドラジン、N-メチル-N-ベンジルヒドラジン、N,N-ジ（ $\beta$ -ヒドロキシエチル）-ヒドラジン等が挙げられる。これらのN,N-ジ置換ヒドラジンは単独で使用しても2種以上を併用しても良い。

【0039】イソシアネート化合物としては、例えば、テトラメチレンジイソシアネート、ペンタメチレンジイソシアネート、HDI、2,2,4（または、2,4,4）-トリメチル-1,6-ジイソシアネートヘキサン、リンジイソシアネート、1,3-ビス（イソシアネートメチル）-シクロヘキサン、4,4-ジシクロヘキシルメタレンジイソシアネート、キシリレンジイソシアネート、テトラメチルキシレンジイソシアネート等の脂肪族または脂環族ジイソシアネート、4,4-ジフェニルメタレンジイソシアネート、1,4-フェニレンジイソシアネート、2,4-トリレンジイソシアネート、ナフタレンジイソシアネート等の芳香族ジイソシアネート、及び、これらのジイソシアネートより誘導されるポリイソシアネート、n-ブチルイソシアネート、n-ヘキシルイソシアネート、n-オクチルイソシアネート、フェニルイソシアネート等のモノイソシアネートを挙げることができる。ジイソシアネートより誘導されるポリイソシアネートとしてはイソシアヌレート型ポリイソシアネート、ビュレット型ポリイソシアネート、ウレタン型ポリイソシアネート等がある。

【0040】本発明に用いられる亜リン酸エステル系化合物としては、例えば、ジラウリルハイドロゲンホスファイト等の亜リン酸ジアルキルエステル類、ジフェニルハイドロゲンホスファイト等の亜リン酸ジアルキルエステル類、トリエチルホスファイト、トリブチルホスファイト、トリ（2-エチルヘキシル）ホスファイト、トリドデシルホスファイト、トリ（トリドデシル）ホスファイト、トリステアシルホスファイト、ジステアシルペンタエリスリトールジホスファイト、トリラウリルトリオホスファイト、ビス（ドデシル）ペンタエリスリトールジホスファイト等の亜リン酸トリアルキルエステル類、トリフェニルホスファイト、トリ（ノニルフェニル）ホスファイト等のトリアリルエステル類、ジフェニルモノ（2-エチルヘキシル）ホスファイト、ジフェニルモノドデシルホスファイト、ジフェニルモノ（トリデシ

ル)ホスファイト、テトラフェニルテトラ(トリデシル)ペンタエリスリトールテトラホスファイト、テトラ(トリデシル)4,4-イソプロピリデンジフェニルホスファイト、ビス(ノニルフェニル)ペンタエリスリトールジホスファイト、トリス(2,4-ジエトープチルフェニル)ホスファイト等の亜リン酸トリアルキルアルキルエステル類等が挙げられる。これらは単独で使用することもでき、または2種以上を併用することもできる。

【0041】本発明に用いられる2価の錫化合物は、有機化合物でも無機化合物でもよい。2価の有機錫化合物としては、例えば、カルボン酸第一錫、スルホン酸第一錫、アルキル第一錫化合物、アルキルエーテル第一錫化合物等がある。カルボン酸第一錫化合物としては、例えば、蟻酸第一錫、酢酸第一錫、プロピオン酸第一錫、酪酸第一錫、ヘキサン酸第一錫、2,2-メチルブタン第一錫、ヘプタン酸第一錫、2-エチルヘキサン酸第一錫、オクタン酸第一錫、ノナン酸第一錫、デカン酸第一錫、ウンデカン酸第一錫、ドデカン酸第一錫、テトラデカン酸第一錫、ヘキサデカン酸第一錫、ヘプタデカン酸第一錫、オクタデカン酸第一錫、エイコサン酸第一錫、ドコサン酸第一錫、ヘキサコサン酸第一錫、トリアコンタン酸第一錫、アクリル酸第一錫、メタクリル酸第一錫、シュウ酸第一錫、マロン酸第一錫、コハク酸第一錫、グルタル酸第一錫、アジピン酸第一錫、マレイン酸第一錫等がある。

【0042】スルホン酸第一錫化合物としては、例えば、スルファミン酸第一錫等がある。アルキル第一錫化合物としては、例えば、ジエチル錫、ジ-n-プロピル錫、ジイソプロピル錫、ジ-n-ブチル錫、ジイソブチル錫等がある。アルキルエーテル第一錫化合物としては、例えば、ジメトキシ錫、ジエトキシ錫、ジ-n-プロポキシ錫、ジイソプロポキシ錫、ジ-n-ブトキシ錫、ジイソブトキシ錫等がある。2価の無機錫化合物としては、例えば、塩化第一錫、臭化第一錫、ヨウ化第一錫、水酸化第一錫、硫化第一錫、リン酸第一錫、リン酸二水素錫、硫酸第一錫、酸化第一錫等がある。

【0043】これらの2価の錫化合物は、単独で使用することもでき、または2種以上を併用することもできる。本発明において、(C)成分の化合物は、ブロックイソシアネート樹脂分に対して0.005~10重量%添加される。好ましくは0.01~5重量%であり、更に好ましくは0.05~3重量%である。これより少ないと効果が不十分であり、多いと硬化性を低下させ、塗膜表面性に悪影響を及ぼす場合がある。

【0044】本発明の一液性塗料組成物は、必要に応じて適当な溶剤を含有する。溶剤としては、例えば、キシレン、トルエン、シクロヘキサン、ミネラルスピリット、ナフサ等の炭化水素類、アセトン、メチルエチルケトン、メチルイソブチルケトン等のケトン類、酢酸エチル、酢酸-n-ブチル、酢酸セルソルブ等のエステル類

がある。

【0045】また、本発明の一液性塗料組成物は、メラミン樹脂と併用することもできる。メラミン樹脂としては、例えば、ヘキサメトキシメチロールメラミン、メチル・ブチル化メラミン、ブチル化メラミンなどが挙げられる。本発明の一液性塗料組成物には、上記に示した成分以外に目的に応じて当該技術分野で使用されている他の成分を配合して使用することもできる。これらの他の成分としては、例えば、有機顔料類、無機顔料類、金属粉、顔料分散剤、発泡防止剤、沈降防止剤、レベリング剤、チクソトロピー剤、酸化防止剤、光安定剤、ウレタン化触媒、その他の添加剤等である。

【0046】本発明のプレコートメタルにおいて、金属板は、通常、プレコートメタル用に使用されているものであれば如何なるものでも使用できる。たとえば、冷延鋼板、亜鉛メッキ鋼板、錫メッキ鋼板、クロムメッキ鋼板、アルミニウムメッキ鋼板、アルミ亜鉛合金メッキ鋼板、アルミニウム板、ステンレス鋼板等が挙げられる。また、金属板の形状としては、たとえば、平板状、筒状などが使用できる。上記金属板に、直接またはリン酸亜鉛処理、クロメート処理等の前処理を施した後に、前記の一液性塗料組成物が塗布される。

【0047】一液性塗料組成物を金属板に塗布する手段としては、スプレーガン方式、ロールコーター方式、フローコーター方式等が用いられる。また、塗布量は、設定乾燥膜厚に応じて決定する。次に、金属板に塗布した塗膜を加熱硬化させる。加熱温度は、使用するブロックポリイソシアネートの種類によって選択できるが、180~250℃の範囲が好ましい。加熱時間は20~270秒、好ましくは30~120秒である。

【0048】上記のようにして得られたプレコートメタルは、屋根材、外壁材、内壁材、シャッター雨戸、物置等の建築資材、エアコン、冷蔵庫、洗濯機、電子レンジ、VTR、蛍光灯反射板等の家電製品、自動販売機、事務機器、食品陳列ケースなどを含む什器類などの金属製品、自動車用防錆鋼板等に用いられる。

【0049】

【発明の実施の形態】以下に、本発明を実施例等により具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例により何ら限定されるものではない。なお、実施例及び比較例中の「部」は重量基準によるものである。また、評価は下記に従い行った。

【0050】塗膜黄変度は、厚さ0.3mmのリン酸亜鉛処理した亜鉛メッキ鋼板にポリウレタン樹脂塗料(白)を塗布した後、この上に塗装、焼き付けを行った膜厚20μmの塗膜のb値と、焼き付け前の塗膜のb値との差(Δb)で表した。b値は、スガ試験機(株)製のデジタル自動測色色差計を用いて測定した。硬化性はゲル分率で表した。ゲル分率は、塗膜をアセトンに浸漬させたときの残存重量%である。

## 【0051】

## 【参考例1】（ブロックポリイソシアネートの合成）

攪拌機、温度計、還流冷却管を取り付けた4つ口フラスコに、HDIを原料としたイソシアヌレート変性ポリイソシアネート化合物（旭化成株式会社製「デュラネートTPA-100」）100部をキシレン35部に溶解した後、メチルエチルケトオキシム50部を、反応温度が40～50℃の範囲になるようにコントロールしながら滴下した。

【0052】赤外スペクトルによりイソシアネート基の吸収が消失したことを確認し、ブロックポリイソシアネート（B1）を得た。有効NCO％は12.5％、樹脂固形分は80％であった。

## 【0053】

## 【参考例2】（ブロックポリイソシアネートの合成）

攪拌機、温度計、還流冷却管を取り付けた4つ口フラスコに、HDIを原料としたイソシアヌレート変性ポリイソシアネート化合物（旭化成株式会社製「デュラネートTPA-100」）100部をキシレン39部に溶解した後、ε-カプロラクタム75部を、反応温度80℃で反応させた。

## 【0054】赤外スペクトルによりイソシアネート基の

吸収が消失したことを確認し、ブロックポリイソシアネート（B2）を得た。有効NCO％は10.7％、固形分は80％であった。

## 【0055】

## 【実施例1～9、比較例1、2】ポリオール成分

（A）、ブロックイソシアネート成分（B）、ジアシルヒドラジン系化合物群、ベンゾトリアゾール系化合物群、アミノトリアゾール系化合物群、ポリカルボン酸系化合物群、ヒドラジド基またはセミカルバジド基を含む化合物群、亜リン酸エステル化合物群、2価の錫化合物群から選ばれた1種または2種以上の化合物である成分（C）の配合を、表1に示すとおりに行った。ただし、硬化促進触媒としてジブチル錫ジラウレート塗料樹脂固形分に対して1wt％添加した。

【0056】配合した塗料組成物を、厚さ0.3mmの亜鉛メッキ鋼板に対してリン酸亜鉛処理を施した基材に、ロールコーターにて膜厚20μmになるように塗装した。焼き付け条件は200、220、240℃、60秒とした。焼き付け後ゲル分率、黄変性Δbを測定した。その結果を表2に示す。

## 【0057】

## 【表1】

	成分（A）	成分（B）	成分（C）		
実施例1	a1 100部	B1 90部	HN 1.4部		
実施例2	a1 100部	B2 105部	HN 0.7部	JP 0.5部	
実施例3	a2 100部	B1 35部	HN 1.4部	EB 0.3部	
実施例4	a2 100部	B2 37部	JP 0.7部		
実施例5	a3 100部	B1 23部	HN 0.7部	JP4 0.7部	
実施例6	a4 100部	B1 72部	HN 0.5部	DH 0.07部	
実施例7	a5 100部	B1 60部	DH 0.14部	MA 0.7部	
実施例8	a5 100部	B2 70部	ST 0.10部		
実施例9	a6 100部	B1 168部	DH 0.07部	ST 0.05部	HN 0.7部
比較例1	a1 100部	B2 105部			
比較例2	a5 100部	B1 60部			

## 【0058】

## 【表2】



焼付条件	200℃×60秒		220℃×60秒		240℃×60秒	
	ゲル分率	△b	ゲル分率	△b	ゲル分率	△b
実施例1	90.3	0.5	98.5	0.6	98.7	0.6
実施例2	85.0	0.5	92.8	0.4	97.5	0.6
実施例3	92.0	0.3	98.6	0.4	98.6	0.6
実施例4	90.0	0.3	96.5	0.4	97.8	0.4
実施例5	91.0	0.6	98.4	0.7	98.6	0.8
実施例6	91.5	0.6	97.5	0.7	98.9	0.8
実施例7	90.1	0.7	98.2	0.8	98.4	0.8
実施例8	85.0	0.6	93.0	0.6	97.6	0.7
実施例9	93.0	0.3	98.0	0.4	98.6	0.5
比較例1	70.2	1.0	85.2	1.3	92.5	2.9
比較例2	89.1	1.0	95.0	1.3	98.4	1.5

【0059】なお、成分(A)としては、下記のポリオールa1～a6を使用した。

ポリオールa1：ポリエステルポリオール、樹脂分水酸基価220mg-KOH/樹脂1g。

ポリオールa2：アクリルポリオール、樹脂分水酸基価100mg-KOH/樹脂1g。

【0060】ポリオールa3：フッ素ポリオール、樹脂分水酸基価65mg-KOH/樹脂1g。

ポリオールa4：エポキシ樹脂ポリオール、樹脂水酸基価120mg-KOH/樹脂1g。

ポリオールa5：ポリエステルポリオール、樹脂分水酸基価70mg-KOH/樹脂1g。

【0061】ポリオールa6：ポリエステルポリオール、樹脂分水酸基価280mg-KOH/樹脂1g。

成分(C)についての略号は下記の通りである。

DH：ドデカンジオイルージー(N'-サリチロイル)

ヒドラジン

ST：3-(N-サリチロイル)アミノトリアゾール

MA：マロン酸

HN：1,6-ヘキサメチレンビス(N,N-ジメチルセミカルバジド)

JP：トリストリデシルホスファイト

JP4：トリブチルホスファイト

EH：2-エチルヘキサン酸錫

【0062】

【発明の効果】本発明の一液性塗料組成物は、ブロックポリイソシアネートを使用した一液性ポリウレタン樹脂塗料であり、ポリウレタンの耐候性、耐薬品性、耐汚染性等の優れた性能に加え、180～250℃、20～270秒という高温の焼き付け条件において、加熱時の塗膜耐黄変性に優れ、高い硬化性が得られる。